Über Tolylarsenverbindungen

und

gemischte aromatische Arsine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

H. F. Hermann Rumpf

aus **Frankfurt a/Main**

ROSTOCK

Rats- und Universitätsbuchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1907

I.

Theoretischer Teil.

Nachdem es einer Reihe der hervorragendsten Chemiker gelungen war, die chemische Zusammensetzung der von Cadet im Jahre 1760 durch Destillation von arseniger Säure mit Kaliumacetat erhaltenen Flüssigkeit zu erkennen, und die Kakodylverbindungen zu erforschen, war es das grosse Verdienst von A. Michaelis das Gebiet der aromatischen Arsine der wissenschaftlichen Forschung zu erschliessen.

Michaelis und La Coste wandten ihre Aufmerksamkeit zunächst den Phenylarsenverbindungen zu, denen bald die Tolylarsine folgten.

Von den letzteren verdient die der Kakodylsäure $(CH_3)_2AsOOH$ entsprechende Ditolylarsinsäure $(C_6H_4CH_3)_2AsOOH$ besonderes Interesse. Sie ist der Dibenzylarsinsäure $(C_6H_5CH_2)_2AsOOH$ isomer und dient bei der Herstellung der Dibenzarsinsäure $(C_6H_4COOH)_2AsOOH$ als einziges Ausgangsmaterial, indem sie mit Kaliumpermanganat oxydiert wird.[1]) La Coste gelang es, die para-

[1]) La Coste, Annalen 201, S. 246.

Ditolylarsinsäure schon im Jahre 1880 aus dem para-Ditolylchlorarsin zu erhalten. Dieses Chlorarsin sowie die Ditolylarsinsäure auf einem vollkommen neuen, bequemeren Weg darzustellen, war der Zweck des ersten Abschnittes vorliegender Arbeit.

Genannter Forscher ging zur Darstellung des para-Ditolylchlorarsins von dem bei der Bromierung des Toluols entstehenden Gemisch von ortho- und para-Bromtoluol aus, das er in Quecksilberditolyl durch Kochen mit Natriumamalgam am Rückflusskühler überführte.

Nach den Angaben Ladenburgs trennte er die ortho- und para-Verbindung durch Umkristallisieren aus heissem Benzol.

Das para-Quecksilberditolyl wurde in einen Überschuss von Arsentrichlorid eingetragen und längere Zeit auf eine Temperatur von 250°—260° C erhitzt, wobei sich para-Monotolylchlorarsin und Quecksilberchlorid bildet.

Die Trennung und Reinigung vollzieht man durch Fraktionieren des Reaktionsproduktes, wobei der bei 260°—270° C übergehende Anteil gesondert aufgefangen wird.

Bei längerem Stehen, rascher durch Abkühlen, kristallisiert das para-Tolylchlorarsin in farblosen, grossen Tafeln oder Nadeln aus. La Coste brachte dann eine neue Portion Quecksilberditolyl mit der drei- bis vierfachen Menge von Monotolylchlorarsin zusammen und kochte mehrere Stunden am Rückflusskühler.

Es findet dabei folgende Umsetzung statt:

Aus zwei Molekülen Tolylchlorarsin tritt je ein Atom Chlor aus, wofür die beiden Tolylgruppen des Quecksilberditolyls eintreten.

Man erhält also aus zwei Molekülen des primären Tolylchlorarsins zwei Moleküle des sekundären Ditolylchlorarsins, wie nachstehende Gleichung zeigt:

$$Hg\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3C_6H_4AsCl_2\\CH_3C_6H_4AsCl_2\end{matrix} =$$

$$2\,[(CH_3C_6H_4)_2AsCl] + HgCl_2$$

Das Quecksilberchlorid sublimiert dabei in den Hals des Kolbens.

La Coste gelangte so zu einem dunkelgefärbten Reaktionsprodukt, aus dem durch Destillation das para-Ditolylarsenchlorür zwischen 320° und 360° als Flüssigkeit erhalten wurde.

Durch Einwirkung von trocknem Chlor auf obigen Körper führte La Coste denselben in das para-Ditolylarsentrichlorid $(C_6H_4CH_3)_2AsCl_3$ über, das durch Zusatz von Wasser in die para-Ditolylarsinsäure überging. Diese Reaktion vollzieht sich in folgender Weise:

$$\begin{matrix}CH_3C_6H_4\\CH_3C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!As\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O \quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$\begin{matrix}CH_3C_6H_4\\CH_3C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!AsOOH + 3\,HCl$$

Die wechselnden Mengen von Tritolylarsin, die La Coste bei der Darstellung des Ditolylchlorarsins erhielt, berechtigen zu der Annahme, dass sich bei der hohen Temperatur von 320—360° C der ersten Destillation des Rohprodukts ein mehr oder weniger grosser Teil des gebildeten Ditolylchlorarsins in Tritolylarsin und Tolylchlorarsin zersetzt.

$$2\,(CH_3C_6H_4)_2AsCl = CH_3C_6H_4AsCl_2 + (CH_3C_6H_4)_3As$$

Die Angaben von La Coste über die vorteilhafte Gewinnung des Ditolylchlorarsins aus den niedrigsiedenden Anteilen der ohne Vakuum ausgeführten Destillation bestätigen nur die Annahme der teilweisen Zersetzung; ebenso die Ausscheidung von metallischen Arsen.

Auch der Umstand, dass der Körper in dem Zwischenraum von 40 Graden übergeht, lässt erkennen, dass das Destillat keine einheitliche Substanz war, sondern ein Gemenge von Ditolylchlorarsin, Tritolylarsin und Monotolylchlorarsin.

Ähnliche Beispiele konstanter Siedepunkte bei Mischungen von arsen- und hologenhaltigen Verbindungen wurden schon mehrfach beobachtet.

So fand Craffts[1]) für ein Gemisch von 65 , 7 % Arsentribromid vom Siedepunkt 220° C und 34 , 3 % Arsenigsäureester $As(OC_2H_5)_3$ vom Siedepunkt 165° C den gemeinschaftlichen Siedepunkt bei 183—186° C.

---

[1]) Vergleiche I. D. Fromm, Rostock 1896. 104.

Predari[1]) beobachtete bei der Destillation von para-Tolylphenylarsenchlorür folgendes: Destillierte er sogleich im Vakuum, so lag der Siedepunkt des erhaltenen Produkts um 50° C tiefer, als wenn er zuvor die niedrig siedenden Anteile bei gewöhnlichem Druck entfernt hatte und alsdann die Vakuumdestillation vornahm.

Ebenso erhielt Fromm[2]) für ein farbloses Gemenge von $33^1/_3$ % Triphenylarsin und $66^2/_3$ % Diphenylchlorarsin bei einem Druck von 40 mm den Siedepunkt bei 240–250° C.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis versuchte ich zu dem para-Ditolylchlorarsin nach einer neuen Methode zu gelangen. Bei diesem Verfahren konnte ich den Nachweis erbringen, dass diese Verbindung, wenn sie völlig rein ist, in festem Zustand erhalten werden kann. Sie kristallisiert dann in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 45° C, während La Coste dieselbe als Flüssigkeit beschrieb.

Von dem para-Bromtoluol ausgehend, stellte ich zunächst das Tritolylarsin dar nach der allgemeinen Synthese von A. Michaelis zur Herstellung tertiärer Arsine.

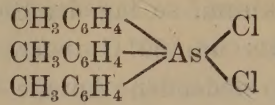
Die Einwirkung von para-Bromtoluol auf Arsentrichlorid findet in folgender Weise statt.

$$3\,C_6H_4CH_3Br + AsCl_3 + 6\,Na = As\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{cases} + 3\,NaBr + 3\,NaCl$$

[1]) Vergleiche I.-D. Fromm, Rostock 1896. 104.

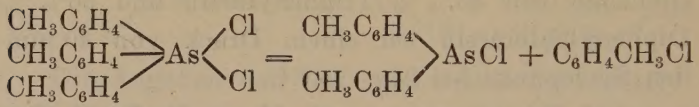
[2]) Fromm I.-D. Rostock 1896.

Dieses Arsin geht durch Anlagerung von Chlor in das Tritolylarsindichlorid



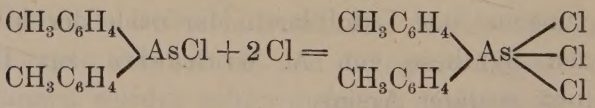
über

und man erhält durch Destillation desselben im Vakuum das para-Ditolylchlorarsin. Die Spaltung des Dichlorids vollzieht sich wie folgt:

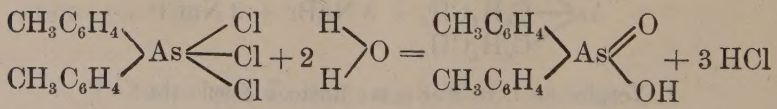


Die Trennung des Ditolylchlorarsins von dem gleichzeitig gebildeten Chlortoluol wird im experimentellen Teil noch näher beschrieben werden.

Bei der Vakuumdestillation bildet sich etwas Tritolylarsin zurück, indem sich ein Teil des Chlors wieder abtrennt. Durch weitere Chlorierung des para-Ditolylchlorarsins treten noch zwei Atome Chlor ein, und man gelangt so zu dem para-Ditolylarsentrichlorid



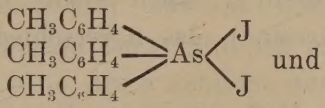
Dieser Körper stellt eine gelbliche, feste Masse dar, die durch Zusatz von Wasser in die erwünschte para-Ditolylarsinsäure übergeht. Die Reaktion verläuft in folgender Weise:



Es war von Interesse, zu versuchen, die den zuvor beschriebenen Tolylchlorarsenverbindungen analogen Jodverbindungen zu erhalten.

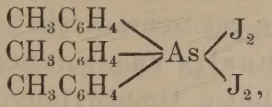
Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tritolylarsin erreichte ich trotz mehrfacher Versuche das gewünschte Ziel nicht.

Erst beim Zusammenschmelzen von Jod mit dem Arsin gelang es zwei Jodverbindungen zu erhalten und zwar bildete sich Tritolylarsindijodid



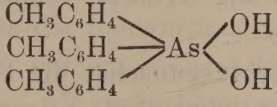
und

Tritolylarsintetrajodid



während primäre und sekundäre Arsinjodide nach diesem Verfahren nicht entstanden.

Beide Jodverbindungen lieferten beim Erwärmen mit Natronlauge das para-Tritolylarsinhydroxyd



das in langen, farblosen Nadeln erhalten wurde.

La Coste gelangte, trotz mehrfacher Versuche, um dieses Hydroxyd darzustellen, immer nur zu harzigen Produkten, auch dann, als er vom reinen Tritolylarsin ausging.

Seit dem Jahre 1880 hat man eine stattliche Anzahl tertiärer aromatischer Arsine dargestellt, die sowohl gleichartige als auch verschiedene organische Radikale enthalten.

Von den letzteren, den sogenannten gemischten Arsinen stellte man zunächst nur solche dar, in denen sowohl aromatische, als auch aliphatische Radikale an Arsen gebunden waren z. B. das Diphenylmethylarsin[1]), Diphenyläthylarsin[2]) und das meta-Ditolylmethylarsin[3]); auch kennt man Phenylparatolyläthylarsin[4]), das 3 verschiedene Radikale enthält.

Im Jahre 1897 gelang es Lauterwald mit der Darstellung des Diphenyltolylarsins das erste rein aromatische gemischte Arsin zu erhalten.

Durch Michaelis und seine Schüler sind ausser dem oben erwähnten Diphenyltolylarsin noch das Phenylditolylarsin[5]) und die von Rotter erforschten Verbindungen das Dipseudocumylphenylarsin und das meta-Dixylylmonophenylarsin bekannt geworden.

Der Zweck des zweiten Abschnittes meiner Arbeit war die Darstellung tertiärer, reinaromatischer gemischter Arsine.

Ich untersuchte zunächst die Einwirkung von Benzylchlorid auf para-Tolylchlorarsin bei Gegenwart von metallischem Natrium in ätherischer Lösung nach der bekannten Methode von Michaelis

[1]) Link, Annalen 207.
[2]) Michaelis u. Link, Annalen 207. 196—200.
[3]) Eisenlohr, I.-D. Rostock, 1893.
[4]) Michaelis, Annalen 320, 158.
[5]) Untersucht von G. Stinde.

und hoffte durch Anwendung der berechneten Mengen zu dem Dibenzyltolylarsin zu gelangen.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2Cl \\ \\ C_6H_5CH_2Cl \end{matrix} + CH_3C_6H_4AsCl_2 + 4\,Na = \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ CH_3C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!As + 4\,NaCl$$

Es sollte auch hier wieder aus beiden Verbindungen das Chlor entfernt und durch Vereinigung der beiden Benzylgruppen mit dem Tolylarsenrest das neue Arsin gebildet werden.

Diese Reaktion musste durch Zusatz von Essigester, der über Natrium destilliert war, eingeleitet werden, während sie bei der Darstellung des Tritolylarsins gewöhnlich sehr bald erfolgt.

Auch war das entstehende Rohprodukt kein gut kristallisierter Körper wie bei dem obenerwähnten Tritolylarsin, sondern von syrupartiger Beschaffenheit.

Erst nach einer mühevollen, sorgfältigen Reinigung konnte aus der honigartigen Masse eine feste Substanz isoliert werden, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol schöne, weisse, glänzende Blättchen lieferte.

Die Analyse dieses Körpers lehrte, dass ich nicht das Dibenzyltolylarsin in Händen hatte, sondern, dass die aus dem Harz abgeschiedenen Kristallblättchen die Gruppe C_7H_7 nur zweimal enthielten.

Es konnte daher nur die Dibenzyl- oder die Benzyltolylarsinsäure vorliegen, eine Annahme, die durch den gefundenen Kohlenstoffgehalt bestätigt wurde.

Eine analoge Erscheinung haben wir bei der Darstellung der reinen Benzylarsenverbindungen nach derselben Methode, wo aus Benzylchlorid und Arsentrichlorid neben dem Tribenzylarsinoxyd sowohl Tribenzylarsin als auch Dibenzylarsinsäure gewonnen wird.

Diese Reaktion[1]) wurde, zum Vergleich der neuen Verbindung mit der Dibenzylarsinsäure, ausgeführt.

Man erhält auch hier zunächst eine honiggelbe zähe Flüssigkeit, die bald völlig erstarrt.

Aus dieser scheidet sich durch Zusatz von Alkohol im Überschuss das Tribenzylarsin und ein Teil des Dibenzylarsintrichlorids, letzteres als Oxychlorid

$$(C_6H_5CH_2)_2 = As\begin{matrix}(OH)_2\\ Cl\end{matrix}$$ ab.

Der andere Teil des Dibenzylarsinoxychlorids sowie das Tribenzylarsindichlorid als Oxychlorid

$$(C_6H_5CH_2)_3 \equiv As\begin{matrix}OH\\ Cl\end{matrix}$$

lösen sich auf.

Das ausgeschiedene Tribenzylarsin und das Oxychlorid des Dibenzylarsintrichlorids werden

---

[1]) Michaelis u. Paetow, Annalen 233, Seite 60.

von der alkoholischen Lösung (I) abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen.

Durch mehrfache Behandlung mit gewöhnlichem Äther dieser noch immer harzigen Produkte gelingt es, sie vollständig in die entsprechenden Oxychloride überzuführen, die alsdann ein weisses Pulver darstellen.

Letzteres kocht man mit verdünnter Natronlauge und erhält neben dem dibenzylarsinsauren Natrium Tribenzylarsinoxyd.

Nach dem Erkalten filtriert man das in Lösung befindliche Natriumsalz von dem Oxyd ab und gelangt durch Neutralisation des Filtrats mit Salzsäure zur Dibenzylarsinsäure, die durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol gereinigt wird.

Eine weitere Menge Dibenzylarsinsäure gewinnt man aus dem obenerwähnten Filtrat I, das den anderen Teil des Dibenzylarsinoxychlorids neben Tribenzylarsin gelöst enthält, durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol, dem man etwas alkoholisches Ammoniak zugesetzt hat.

Beim Erkalten scheidet sich das Tribenzylarsin ab, während das Ammoniumsalz der Säure in Lösung bleibt.

Zersetzt man die Natriumrückstände der ursprünglichen Reaktion mit Wasser und neutralisiert mit Salzsäure, so scheidet sich noch eine dritte Portion unreiner Dibenzylarsinsäure aus.

Die einzelnen Phasen des Prozesses vollziehen sich nach folgenden Gleichungen:

1. Einwirkung von Arsentrichlorid auf Benzylchlorid.

$$3C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 6Na = (C_6H_5CH_2)_3As + 6NaCl$$

$$3C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 4Na = (C_6H_5CH_2)_2AsCl_2 + 4NaCl$$

$$2C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 2Na = (C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + 2NaCl$$

2. Entstehung der Oxychloride.

$$(C_6H_5CH_2)_3AsCl_2 + H_2O =$$

$$(C_6H_5CH_2)_3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl$$

$$(C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + 2\,H_2O =$$

$$(C_6H_5CH_2)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\Cl\end{matrix} + 2\,HCl$$

3. Zersetzung der Oxychloride mit Natronlauge:

$$(C_6H_5CH_2)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\Cl\end{matrix} + 2\,NaOH =$$

$$(C_6H_5CH_2)_2AsOONa + 2\,H_2O + NaCl$$

$$(C_6H_5CH_2)_3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NaOH =$$

$$(C_6H_5CH_2)_3AsO + H_2O + NaCl$$

Die nach obigen Angaben dargestellte Dibenzylarsinsäure erhielt ich in grossen glänzenden, schuppenartigen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei

210° C lag, während die vorher dargestellte Benzyltolylarsinsäure bei 198° C schmolz.

Ich versuchte nun die Herstellung von zwei weiteren gemischten Arsenverbindungen, wobei es mir gelang, trotz der auch hier auftretenden Harzbildung nach mühevoller Arbeit die reinen Arsine zu erhalten; es waren dies das para-Dixylyltolylarsin und das para-Dixylylphenylarsin.

Aus dem schon früher besprochenen para-Tolylchlorarsin und para-Bromxylol, das nach den Angaben von Jannasch[1]) dargestellt wurde, erhielt ich bei Anwendung der Synthese von Michaelis und Reese das para-Dixylyltolylarsin.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$As\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ Cl \\ Cl \end{cases} + 2\,C_6H_3(CH_3)_2Br + 4\,Na =$$

$$As\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{cases} + 2\,NaCl + 2NaBr$$

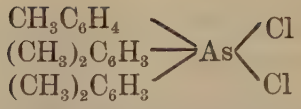
Dem hierbei entstehenden Rohprodukt sind erhebliche Mengen Harz beigemengt, die eine sorgfältige Reinigung des Arsins erforderlich machen.

Durch das häufige Umkristallisieren, Kochen mit Tierkohle und Abpressen auf Tonplatten sind bedeutende Substanzverluste unvermeidlich.

Das reine Arsin addierte, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, leicht Chlor. Das entstehende para-Dixylyltolylarsinchlorid

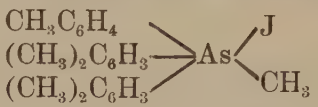
---

[1]) Jannasch, Annalen 171, Seite 82.



war von sehr hygroskopischer Beschaffenheit, es gelang jedoch, mit Hilfe von wasserfreiem Aether, den Körper fest und kristallisiert abzuscheiden.

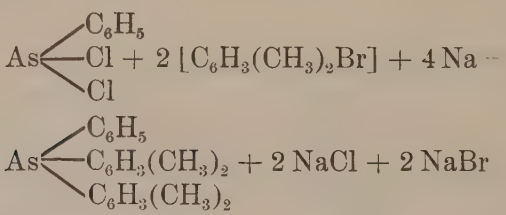
Durch Anlagerung von Jodmethyl an das Arsin entstand das para-Dixylylmonotolylarsoniumjodid



das anfangs braun gefärbt war, aber später in farblosen Kristallen erhalten wurde.

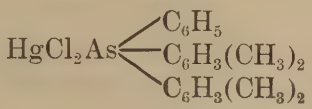
Ein anderes gemischtes Arsin, das ebenfalls zwei Xylylreste enthält, das para-Dixylylmonophenylarsin entstand in derselben Weise, wie das isomere meta-Dixylylphenylarsin, das von A. Rotter[1]) dargestellt wurde.

Die para-Verbindung bildet sich aus Phenylchlorarsin und para-Bromxylol in ätherischer Lösung bei Anwesenheit von Natrium nach folgender Gleichung:



[1]) A. Rotter, I.-D. Rostock 1902.

Aus dem gereinigten Dixylylmonophenylarsin bildet sich in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid das Quecksilberdoppelsalz



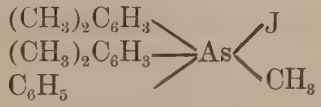
das in weissen Kristallen, vom Schmelzpunkt $234^1/_2{}^0$ C zu Boden fällt.

Bei der Chlorierung des Arsins erhält man zunächst ein harziges Produkt, das zwar fest erhalten werden kann, aber sehr zerfliesslich ist.

Da eine Chlorbestimmung zwecklos war, führte ich das Chlorid in das para-Dixylylmonophenylarsinoxychlorid über, das sich aus alkoholischer Lösung als weisses kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 111° C abschied.

Auch hier konnte ebenso wie bei dem para-Dixylyltolylarsin Jodmethyl angelagert werden.

Das para-Dixylylphenylmethylarsoniumjodid

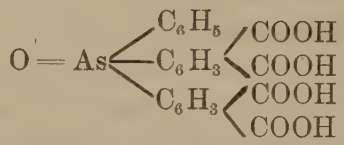


wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 186° C erhalten.

Zur Darstellung des para-Dixylylphenylarsinsulfids chlorierte ich eine neue Menge des Arsins und versuchte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung zu dem Sulfid zu gelangen.

Hierbei erhielt ich nur ein harziges Produkt, aus dem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

Zum Schluss oxydierte ich noch das Arsin mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr. Die vollständige Umsetzung des para-Dixylylphenylarsins in die Phenylarsenoxyddiphenyltetracarbonsäure



war nach 40 Stunden beendet, wobei die Temperatur von 150°—160° C eingehalten wurde.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren ist die Tetracarbonsäure vollkommen rein und kann zur Analyse verwandt werden.

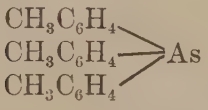
II.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Tolylarsenverbindungen.

para-Tritolylarsin.



Zur Herstellung des Tritolylarsins wurden in einem Rundkolben von $1^1/_2-2$ Liter Inhalt, der sich in einem grösseren Gefäss zur Aufnahme von Kühlwasser befand, 50 g in feine Scheibchen zerschnittenes Natrium mit 300 ccm alkohol- und wasserfreiem Aether übergossen und durch den aufgesetzten Rückflusskühler[1]) ein Gemisch von 100 gr verflüssigtem para-Bromtoluol und 60 g frischdestilliertem Arsentrichlorid in ein bis zwei Portionen zugegeben.

Die Einwirkung beginnt bald darauf; wird das Sieden des Kolbeninhaltes sehr energisch, so dämpft man die Reaktion durch Einstellen des Kolbens in das äussere mit Eiswasser gefüllte Gefäss.

---

[1]) K. Ludwig verwendet nur ein Steigrohr, wobei der Aetherverlust nicht unbedeutend ist. I.-D. Rostock, 1901, Seite 24.

Hat das Sieden des Aethers aufgehört, so nimmt man den Kolben wieder aus dem Wasser und beaufsichtigt in dieser Weise den Verlauf der Synthese bis nach $2-2^1/_2$ Stunden die Hauptreaktion beendet ist.

Zur Vorsicht umgibt man den Kolben jetzt mit grösseren Eisstücken, bedeckt diese mit einem Tuch und überlässt den Apparat sich selbst.

Nach 10—12 Stunden ist das Natrium zerfallen; man entfernt das Kühlgefäss und erwärmt auf dem Wasserbad, bis der Aether heftig siedet; nun giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter ab, versetzt den im Kolben verbleibenden Reaktionsrückstand reichlich mit wasserfreiem Benzol, erwärmt zum Sieden und filtriert dann durch einen geräumigen, gut angewärmten Heisswassertrichter.

Man zieht mindestens viermal mit siedendem Benzol aus und destilliert alsdann die Extraktionsflüssigkeiten ab. Den letzten Teil des Benzols, der von dem Arsin hartnäckig festgehalten wird, entfernt man am besten in einer Porzellanschale, die man auf ein heisses Sandbad setzt.

Die gelblichen Verunreinigungen dieses Körpers werden durch Waschen mit Alkohol oder Zerreiben auf dem Tonteller entfernt.

Will man ein chemisch reines Produkt erzielen, so kristallisiert man das Arsin aus reinem Tetrachlorkohlenstoff um und erhält auf diese Weise schöne, wasserhelle gut ausgebildete Kristalle.

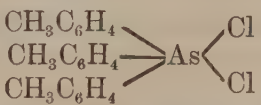
Der Schmelzpunkt liegt bei 146° C.

An Stelle des wasserfreien Aethers Benzol als Reaktionsflüssigkeit zu verwenden, ist nicht ratsam, da die Ausbeute eine wesentlich geringere wird, ebenso empfiehlt es sich nicht, mehr als 100 gr para-Bromtoluol auf einmal anzuwenden, da die entstehenden Reaktionsmassen sich mit Hilfe der im Laboratorium üblichen Apparate schlecht extrahieren lassen, wodurch sich die Ausbeute bedeutend vermindert.

Um die erwünschte Ausbeute zu erhalten, muss das Arsentrichlorid vor der Reaktion frisch destilliert werden und das para-Bromtoluol völlig rein sein (C. A. F. Kahlbaum).

Der Aether ist nur völlig alkohol- und wasserfrei zu verwenden. Der Rückflusskühler wurde oben durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen.

p.-Tritolylarsindichlorid.



Zur Überführung des Arsins in das Tritolylarsindichlorid löste ich es in chemisch reinem Tetrachlorkohlenstoff und leitete durch ein weites Glasrohr in die filtrierte Lösung einen gutgetrockneten lebhaften Chlorstrom ein.

Nach etwa einer halben Stunde ist die Chlorierung beendet. Das Dichlorid hat sich dann aus der gelben Tetrachlorkohlenstofflösung als Pulver abgeschieden. Man filtriert an der Saugpumpe,

wäscht mit Aether nach und entfernt die letzten Spuren Chlor im Vacuumexsiccator.

Der Schmelzpunkt des weissen kristallinischen Pulvers liegt bei 228—230° C.

para-Ditolylchlorarsin.

$$\begin{matrix} CH_3C_6H_4 \\ CH_3C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!AsCl$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden je 20 g des reinen Tritolylarsendichlorids im Fraktionskölbchen mit tiefem Ansatzrohre im Vacuum bei möglichst niederem Druck destilliert.

Anfangs erhitzt man sehr vorsichtig mit kleiner Flamme, bis die Substanz geschmolzen ist, dann steigert man die Temperatur allmählich wobei das Ditolylchlorarsin gemischt mit Chlortoluol überdestilliert.

Die so erhaltene gelblich gefärbte Flüssigkeit versetzt man mit absolutem Alkohol, bis sich das Öl gelöst hat. Nach kurzer Zeit scheidet sich das durch Chlorabspaltung zurückgebildete Tritolylarsin in Kristallen ab, die stets durch Harz verunreinigt sind.

Den Alkohol lässt man verdunsten und erhält je nach dem Druck der Vacuumdestillation ein mehr oder weniger dickes gelbliches Öl, das erst nach längerem Stehen Kristalle von Ditolylchlorarsin abscheidet.

Eine bei gewöhnlichem Druck versuchsweise ausgeführte Destillation lieferte ein sehr dünnflüssiges Öl, aus dem das Arsin nur schwierig in sehr schlechter Ausbeute zu gewinnen war.

Nach der beschriebenen Methode erhält man das Ditolylchlorarsin in weissen seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 45° C, die gewöhnlich in Büscheln angeordnet sind.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,1644 g Substanz lieferten 0,3491 CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3C_6H_4)_2AsCl$	
C = 57,44 %	57,91 %
H = 4,78 %	4,56 %

Chlorbestimmung:

0,1842 g Substanz lieferten 0,0900 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3C_6H_4)_2AsCl$	
Cl 12,12 %	12,08 %

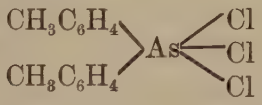
Das flüssige Destillat der Vacuumdestillation nach Abscheidung des Tritolylarsins direkt auf die nachfolgend beschriebene Ditolylarsinsäure zu verarbeiten gelang nicht. Eine Chlorbestimmung zeigte, dass dieser Flüssigkeit auch nach mehrtägigem Stehen in einer flachen Kristallisierschale noch Chlortoluol beigemengt war, das die Weiterverarbeitung sehr erschwert.

Chlorbestimmung:

0,1859 g Substanz lieferten 0,1145 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3C_6H_4)_2AsCl$	
Cl 12,13 %	15,22 %

p.-Ditolylarsintrichlorid.

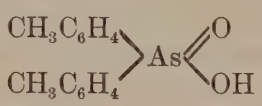


Um zur Ditolylarsinsäure zu gelangen, wurde zunächst das Ditolylarsintrichlorid dargestellt.

Man leitet zu diesem Zweck einen gut getrockneten, lebhaften Chlorstrom über das Ditolylchlorarsin. Die weissen Kristalle schmelzen hierbei sehr rasch zu einer dunkelgelben Flüssigkeit zusammen, die alsbald erstarrt.

Die gelblichweisse Masse setzt sich als Kruste auf den Boden des Gefässes. Nach etwa dreiviertelstündigem Einleiten ist die Chlorierung vollständig beendet. Das Reaktionsprodukt wird nun aus dem Gefäss entfernt, pulverisiert und ist dann zur Weiterverarbeitung geeignet.

Ditolylarsinsäure.



Wird das ebengenannte Chlorid mit Wasser zersetzt, so gelangt man zur Ditolylarsinsäure, die sich hierbei als weisses Pulver abscheidet.

Nach dem Filtrieren und Abpressen wurde der Körper zur weiteren Reinigung aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Er stellt dann feine, weisse, sammetartige Nädelchen dar, die den Schmelzpunkt von 167° C zeigten.

Die Säure löst sich leicht in Natronlauge, ebenso beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Zur Ditolylarsinsäure gelangt man auch, wenn man das Ditolylarsenchlorür mit Wasser überschichtet und in der Wärme einen lebhaften Chlorstrom durchleitet.

Einwirkung von Salpetersäure auf Ditolylarsinsäure.

Durch Nitrieren versuchte ich nun aus der Ditolylarsinsäure analog der von Weber[1]) dargestellten Dinitrodiphenylarsinsäure die Dinitroditolylarsinsäure darzustellen.

In ein erkaltetes Gemisch von 3 Teilen reiner conc. Salpetersäure und 5 Teilen reiner conc. Schwefelsäure wurde ein Teil Ditolylarsinsäure in möglichst kleinen Portionen eingetragen.

Am Besten verfährt man in der Weise, dass man die Mischung in einem kleinen Kölbchen auf ein kaltes Wasserbad setzt und dieses langsam zum Sieden bringt. Ist dies geschehen, so kann die Nitrierung als beendet betrachtet werden.

Nach etwa einer Viertelstunde wurde das Reaktionsgemisch in dünnem Strahl unter Umrühren in die zehnfache Menge Wasser eingegossen, wobei sich der Nitrokörper als gelblichweisses Pulver abschied.

Der Körper wurde abfiltriert und nach dem Auswaschen aus Alkohol umkristallisiert.

---

[1]) I.-D. Weber, Seite 24. Rostock 1893.

Die weissen Kristalle zeigten in reinem Zustande den Schmelzpunkt 209,5° C.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffte die Verbindung unter Feuererscheinung.

In kalter Natronlauge löst sich die Substanz leicht.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die para-Ditolylarsinsäure war aber nicht die Dinitroditolylarsinsäure entstanden, wie zu erwarten war, sondern die Stickstoffbestimmung zeigte, dass drei Nitrogruppen eingetreten waren.

Die Trinitroditolylarsinsäure enthält 9,9% Stickstoff, was mit dem Ergebnis der Analyse gut übereinstimmt, während sich der Prozentgehalt der Dinitroditolylarsinsäure auf 7,3% Stickstoff berechnet.

Stickstoffbestimmung:

0,1332 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 17,5° C 11,2 cbm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}O_8N_3As$	
9,90 % N	9,74 %

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf para-Tritolylarsin.

Michaelis[1]) und Weitz liessen auf Trianisylarsin Jodwasserstoffsäure in der Wärme einwirken und erhielten das Dianisyljodarsin. Das

[1]) Berichte, 20. 49.

Trianisylarsin spaltet hierbei einen Anisolrest ab, wie folgende Formel zeigt:

$$(C_6H_4OCH_3)_3As + HJ = C_6H_5OCH_3 + AsJ(C_6H_4OCH_3)_2$$

In analoger Weise liess ich Jodwasserstoffsäure auf Tritolylarsin einwirken.

Zunächst erwärmte ich eine Probe von Tritolylarsin mit wässeriger Jodwasserstofflösung.

Das Arsin färbt sich dabei rotbraun, zeigt aber den unveränderten Schmelzpunkt von 145° C und kristallisiert aus Benzol in der für das Tritolylarsin charakteristischen Kristallform wieder aus.

Einen zweiten Versuch machte ich im Einschmelzrohr.

Fünf Gramm Arsin erhitzte ich mit dem Doppelten der theoretischen Menge (7 gr) Jodwasserstoff 14 Stunden auf 110° C.

Das in der Wärme dunkelrote Öl ballte sich beim Erkalten zu einer syrupartigen Masse zusammen.

Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Jodwasserstoff abgegossen, der feste Inhalt mit Wasser herausgespült und dann mit Aether behandelt.

Ein Teil des Rückstandes bleibt als gelber fester Körper zurück. Die dunkelrote ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten farblose Kristalle von Tritolylarsin, die von dickem rotem Öl umgeben waren.

Ein weiterer Versuch ohne Überschuss von Jodwasserstoff mit genau berechneten Mengen ver-

lief sehr ähnlich und das Tritolylarsin kristallisierte schon im Druckrohr wieder aus.

Es geht hieraus hervor, dass das Tritolylarsin im Vergleich zum Trianisylarsin gegen Jodwasserstoffsäure sehr beständig ist und mit dieser Säure durch Abspaltung keine Tolyljodarsine liefert.

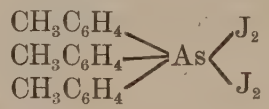
Ich wandte mich daher einem anderen Verfahren zu, wobei es wir gelang, zwei neue Additionsprodukte des Tritolylarsins zu erhalten, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden.

Durch Erwärmen brachte ich Tritolylarsin im Porzellanschälchen zum Schmelzen und trug Jod in kleinen Portionen ein.

Die erkaltete Schmelze extrahierte ich mit Benzol und Aether und kristallisierte den dunkelbraunen Rückstand aus wasserfreiem Xylol um.

Aus der dunklen Xylollösung kristallisiert zunächst das

Tritolylarsintetrajodid



aus.

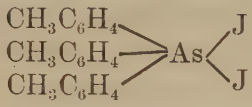
Das Tetrajodid bildete dunkelbraune glänzende Nädelchen mit blauem Reflex, die in Büscheln angeordnet waren. Der Schmelzpunkt lag bei 153° C.

Jodbestimmung.

0,1330 g Substanz lieferten 0,1446 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4CH_3)_3AsJ_4$	
59,31 % J.	58,73 % J.

Das Tritolylarsindijodid



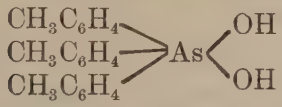
konnte nur als gelbrotes Pulver erhalten werden und schmolz bei 168° C.

Jodbestimmung.

0,1775 g Substanz ergaben 0,1419 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4CH_3)_3AsJ_2$	
42,16 % J	43,18 % J.

Tritolylarsinhydroxyd.



Diesen Körper erhält man aus den beiden Jodverbindungen des Tritolylarsins, indem man sie mit verdünnter Natronlauge oder anderen Alkalien übergiesst und alsdann zum Sieden erhitzt.

Die Jodverbindung bildet beim Erwärmen auf dem Boden des Gefässes ein dunkles Öl, das sich bei weiterem Erhitzen entfärbt.

Ist die vollkommene Entfärbung erreicht, so ist die Umwandlung in das Hydroxyd beendet.

Man lässt nun erkalten, wobei sich der neue Körper in fester Form abscheidet, und giesst die Flüssigkeit ab.

Nach dem Abpressen auf dem Tonteller und Umkristallisieren aus Alkohol oder Aether erhält man das Tritolylarsinhydroxyd in farblosen flachen Nadeln von 4—5 cm Länge.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 98° C.

para-Tolylarsinoxyd.

$$\begin{matrix} CH_3C_6H_4 \\ CH_3C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!As - O - As\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

0,7 g des reinen kristallisierten para-Ditolylchlorarsins kochte ich zur Herstellung des Oxyds mit einem Überschuss von alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler etwa 7 Stunden.

Alsdann wurde mit Alkohol verdünnt, das Chlorkalium abfiltriert und ein Strom trockner Kohlensäure eingeleitet. Nach der Abscheidung des festen kohlensauren Kaliums wurde das schwach gelbliche Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft.

Den Rückstand löste ich in Aether, aus welchem sich das Oxyd in weissen Kriställchen abschied.

Der Schmelzpunkt des aus dem reinen, festen Ditolylchlorarsin dargestellten Oxyds lag bei 98° C., was mit der von La Coste[1]) aus dem Harz erhaltenen Verbindung gut übereinstimmt.

Es war naheliegend, den Versuch zu machen, das reine Oxyd in die entsprechende Schwefelverbindung überzuführen.

---

[1]) La Coste, Annalen 208, Seite 19.

Die gesamte Menge des oben erhaltenen Oxyds wurde in folgender Weise verarbeitet.

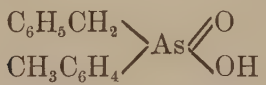
In die alkoholische Lösung des Oxyds leitete ich Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und überliess die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung.

Bei diesem Versuch blieb jedoch nur ein dickes öliges Harz zurück, das auf keinerlei Weise fest erhalten werden konnte.

II. Abschnitt.

Gemischte Arsine.

Benzyltolylarsinsäure.



Zur Darstellung des Dibenzyltolylarsins liess ich in ätherischer Lösung para-Tolylchlorarsin auf Benzylchlorid bei Anwesenheit von metallischem Natrium einwirken.

Das zu dieser Reaktion erforderliche para-Tolylchlorarsin $C_6H_4CH_3AsCl_2$ wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Ziegler[1]) in folgender Weise hergestellt. 109 g Tritolylarsin wurden in der zehnfachen Menge Arsentrichlorid gelöst und in Druckröhren 60 Stunden lang genau auf 230—240° C erhitzt.

Hat man die Einschmelzröhren vollständig erkalten lassen, so ist in denselben kein Druck mehr vorhanden.

Nach vorsichtigem Öffnen unterwirft man den durch ausgeschiedenes Arsen bräunlich gefärbten

---

[1]) L.-D. Ziegler, Rostock 1895, Seite 16.

Inhalt der fraktionierten Destillation. Man fängt dabei folgende Fraktionen gesondert auf:

I. bis etwa 180°
II. von 180—267°
III. von 267 — ca. 280°
IV. von 280—310°

Fraktion I besteht aus fast reinem Arsentrichlorid und kann zur Füllung neuer Röhren nochmals benutzt werden.

Fraktion II ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Fraktion III enthält das gewünschte para-Tolylchlorarsin, das durch Reiben der Gefässwandung mit einem Glasstab erstarrt; noch besser durch eine Kältemischung (Eis und Kochsalz).

Fraktion IV besteht aus einem dicken schweren Öl, das nicht fest erhalten werden konnte, und aus welchem sich auch kein kristallisierter Körper isolieren liess.

Um eine möglichst gute Ausbeute zu erzielen, ist es zweckmässig, den Fraktionierkolben gleichmässig zu erwärmen, am besten im Luftbad.

Verarbeitet man mehr als 50 g para-Tritolylarsin, hat man also mehr als 550 g zu destillierende Flüssigkeit und will man keinen Kohlensäurestrom oder verminderten Druck anwenden, so ist es ratsam, bei 180° C die Destillation zu unterbrechen.

Die grösste Fraktion mit dem Überschuss von Arsentrichlorid ist nun abgeschieden; die höhersiedenden Anteile destilliert man nun in einem

kleineren Fraktionskolben, um einem Verlust durch Zersetzung möglichst vorzubeugen.

Das nach Fraktion III in festem Zustand erhaltene Chlorarsin ist im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und kristallisiert aus letzterem in grossen flachen, stark lichtbrechenden Tafeln, Schmelzpunkt 31° C.

Ich versuchte nun zuerst zum Dibenzyltolylarsin zu gelangen, indem ich 2 Moleküle Benzylchlorid auf ein Molekül para-Tolylchlorarsin in Aetherlösung bei Anwesenheit von metallischem Natrium auf einander einwirken liess.

Dieser Versuch, sowie ein zweiter, bei dem der Aether während 15 Stunden durch ein Wasserbad im Sieden erhalten wurde, führten aber nur zu einem hellgelben dünnflüssigen Öl, aus dem kein einheitlicher Körper erhalten werden konnte.

Das Natrium wurde bei beiden Versuchen zwar geschwärzt und an der Oberfläche angegriffen, doch war es wenig zerfallen.

Ein dritter Versuch war erfolgreicher. Ich arbeitete hierbei mit folgenden Mengenverhältnissen: 24 g para-Tolylchlorarsin wurden in etwas wasserfreiem Aether gelöst, alsdann mit 25 g frischdestilliertem Benzylchlorid gemischt und durch den Rückflusskühler zu 19 g feingeschnittenem Natrium gebracht, die sich in 50 cbcm wasser- und alkoholfreiem Aether befanden. Diesmal wurde über Natrium destillierter Essigester[1]) in Portionen zu je $1^1/_2$ cbcm

[1]) Von Michaelis und Paetow, Annalen 233, Seite 62 zuerst angewandt.

zugegeben. 3 cbcm genügten, um die Reaktion einzuleiten.

Die Mischung erwärmte sich allmählich und nahm eine grünliche Färbung an. Als der Aether sehr stark zu sieden begann, wurde mit Eis so lange gekühlt, bis die Reaktion lebhaft aber gleichmässig verlief. Die Hauptreaktion war nach zwei Stunden beendet, so dass der Kolbeninhalt sich selbst überlassen werden konnte.

Nach 5 stündigem Stehen war das Natrium unter Schwarzfärbung grösstenteils zerfallen.

Ich erwärmte auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Aethers und decantierte.

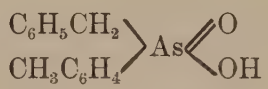
Der feste Rückstand wurde mehrmals mit heissem Benzol ausgezogen. Die Benzol-Aetherlösungen wurden vereinigt und abdestilliert.

Das zurückbleibende dicke gelbe Öl befreit man im Vacuum von noch anhaftendem Aether, wobei es eine syrupartige Beschaffenheit annimmt, ohne zu erstarren. Auch in der Kältemischung blieb der Körper unverändert; er wurde daher an der Luft auf Glasplatten zu Salbendicke eingetrocknet und alsdann auf den Tonteller gebracht, wobei ein fast weisses Produkt zurückblieb.

Nach dem Umkristallisieren aus heissem Alkohol resultierten rein weisse Blättchen mit schönem Seidenglanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 198° C. Ein Versuch, das honigartige Rohprodukt in Alkohol zu lösen und durch Petroläther auszufällen, gelang nicht.

Der neue Körper war in verdünnten Alkalien sowie Säuren leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol; unlöslich dagegen in Aether und Petroläther, selbst in grossem Überschuss von Benzol ist die Substanz schwer löslich.

Entgegen dem üblichen Verlauf dieser Reaktion von Michaelis und Reese zur Darstellung tertiärer Arsine erhielt ich nicht das gewünschte Dibenzyltolylarsin, sondern die Benzyltolylarsinsäure



obwohl 2 Teile Benzylchlorid auf einen Teil Tolylchlorarsin angewandt wurden.

Der Verlauf der Synthese erklärt sich hier so, dass sich neben der erhaltenen Benzyltolylarsinsäure auch das erwartete Dibenzyltolylarsin bildet, aber grösstenteils verharzt und sehr schwer kristallisiert.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass ein neuer Körper vorliegt, wurde zum Vergleich die isomere Dibenzylarsinsäure, Schmelzpunkt 210°, hergestellt, von welcher sich die Benzyltolylarsinsäure schon durch ihren Schmelzpunkt wesentlich unterscheidet.

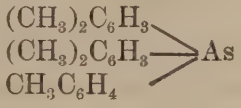
Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen

0,1292 g Substanz lieferten 0,2760 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5CH_2$ > As < O, $CH_3C_6H_4$ > As < OH	
57,93 % C	58,26 % C
5,17 % H	5,91 % H

para-Dixylylmonotolylarsin.

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C_6H_3 \\ (CH_3)_2C_6H_3 \\ CH_3C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle As$$



Herstellung des para-Bromxylols.

Das zu der Darstellung des para-Dixylylmonotolylarsins erforderliche para-Bromxylol wurde nach folgenden Angaben[1]) erhalten.

200 g chemisch reines para-Xylol (Kahlbaum) stellte ich bis zur vollkommenen Erstarrung in eine Kältemischung, liess die berechnete Menge Brom ganz langsam zutropfen und sorgte dafür, dass die Temperatur —10° C nicht überstieg.

Das entstandene Produkt wurde mit Wasser gewaschen und mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium (aus Alkohol umkristallisiertes, käufliches) 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, um diejenigen Verbindungen zu entfernen, die das Brom in der Seitenkette enthalten. Die filtrierte Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf destilliert.

---

[1]) Jannasch, Annalen 171, Seite 82.

Die Fraktion von 199,5—207° C wird gesondert aufgefangen und in einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) abgekühlt.

Nach etwa $^1/_4$ Stunde zeigte sich das Produkt noch flüssig.

Ein in das para-Monobromxylol eingetauchtes Thermometer ergab eine Temperatur von —12° C.

Bald darauf erstarrte die ganze Masse, was mit der Beobachtung von Jannasch, entgegen den Angaben von Jacobsen[1]), vollkommen übereinstimmt.

Zur Herstellung des Dixylylmonotolylarsins brachte ich 47,4 g para-Tolylchlorarsin und 37 g para-Bromxylol mit 36,8 g Natrium (das Doppelte der berechneten Menge) in 250 cbcm absolut wasser- und alkoholfreiem Aether in einem Rundkolben von etwa $^1/_2$ Liter zusammen, der mit Rückflusskühler verbunden war.

Zunächst wurde ein Drittel der Halogenverbindungen durch den Kühler zu dem im Kolben befindlichen Natrium hinzugegeben.

Die Blasenentwicklung begann sofort sehr heftig und es musste dafür Sorge getragen werden, dass durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser die Reaktion gedämpft wurde.

Die Anwendung von Essigester war also hierbei nicht erforderlich.

Den Rest der Bromxylol-Chlorarsinmischung gab ich im Verlauf einer Stunde hinzu. Kurz

[1]) Jacobsen, Berichte 18. 356.

darauf begann der Kolbeninhalt nochmals heftig zu sieden, so dass wieder gekühlt werden musste.

Hat das Sieden aufgehört, so ist der Prozess der Hauptsache nach beendet und der Apparat konnte alsdann sich selbst überlassen werden.

Den Fortgang der Reaktion kann man am deutlichsten an der Schwärzung und dem allmählichen Zerfall des Natriums beobachten.

Nach 12 stündigem Stehen wurde der Aether zum Sieden erhitzt und abfiltriert. Als Nebenprodukt bildet sich ein zähes Harz, das die Filtration sehr erschwert. Es war daher erforderlich unter Zuhülfenahme eines geräumigen Heisswassertrichters abzusaugen.

Am Schluss wurde die Reaktionsmasse mehrere Male mit heissem Benzol extrahiert und das Gesamtfiltrat durch Abdestillieren von Aether und Benzol befreit.

Der Rückstand wird jetzt in heissem Alkohol gelöst; nach dem Kochen dieser Lösung mit Tierkohle schied sich das para-Dixylylmonotolylarsin in gelblich-weissen körnigen Kriställchen ab.

Das Harz, welches sich neben dem Arsin gebildet hatte, schied sich am Rande der Kristallisierschale ab und konnte so der Hauptsache nach von dem neuen Körper getrennt werden.

Nach Abpressen auf dem Tonteller wurde die Substanz rein weiss erhalten, war aber von dem Harz noch nicht völlig befreit.

Deshalb wurde das Arsin des Oefteren aus Alkohol unter Kochen mit Tierkohle umkristallisiert.

Die so gereinigte Verbindung stellte jetzt feine, weisse, glänzende Nädelchen dar, während sie sich vorher, mit Harz gemengt, in Krusten abgeschieden hatte.

Der Schmelzpunkt des reinen para-Dixylylmonotolylarsins liegt bei 128,5—129,5° C.

Bei diesem schwerverbrennlichen Körper erhielt ich erst dann befriedigende Resultate, als die Kohlenwasserstoffbestimmungen im geschlossenen Rohr ausgeführt wurden.

0,1308 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, 0,3555 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3)_2C_6H_3$	
$(CH_3)_2C_6H_3$—As	
$CH_3C_6H_4$	
73,4 % C	74,1 % C
6,6 % H	7,2 % H

para-Dixylylmonotolylarsindichlorid.

$(CH_3)_2C_6H_3$
$(CH_3)_2C_6H_3$—As(Cl)(Cl)
$CH_3C_6H_4$

Das sorgfältig gereinigte Dixylyltolylarsin wurde in chemisch reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und innerhalb zwei Stunden durch einen gut getrockneten Chlorstrom in das Chlorid übergeführt.

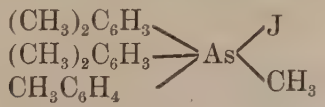
Den Überschuss an Chlor entfernte ich durch trockne Kohlensäure und brachte die jetzt wieder farblose Tetrachlorkohlenstofflösung im Vacuumexsikkator zur Verdunstung; alsdann wurde mit wasserfreiem Aether behandelt.

Der Rückstand bestand aus einer farblosen, klebrigen Masse, aus der sich nach einigen Tagen Kristallkörnchen abschieden, die bei dem Herausnehmen an der Luft leicht zerflossen.

Durch öfteres Behandeln der Substanz mit wasserfreiem Aether und Abpressen auf Tonplatten gelang es endlich, das para-Dixylylmonotolylarsindichlorid rein und fest zu erhalten.

Der Schmelzpunkt der schneeweissen Kriställchen lag bei 55° C.

para-Dixylylmonotolylmethylarsoniumjodid.



Zur Herstellung dieser Arsoniumverbindung löste ich 0,5 g des vollständig gereinigten Arsins in einem Überschuss von Jodmethyl und erwärmte 3 Stunden lang am Rückflusskühler.

Nach dem Abdestillieren des unveränderten Jodmethyls blieb ein dunkles Harz zurück, welches in Alkohol leicht, in Aether aber nur schwer gelöst werden konnte.

Ein Versuch, den Körper aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether auszufällen, gelang jedoch nicht.

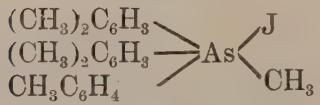
Ich brachte daher das Harz in ein kurzes Druckrohr und erwärmte nochmals mit einem Überschuss von Jodmethyl im siedenden Wasserbad während einer Nacht und erhielt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein dunkles öliges Produkt, das beim Behandeln mit wasserfreiem Aether und Durchrühren mit dem Glasstab erstarrte.

Auf Tonplatten abgepresst und zerrieben, bestand der Körper aus einem gelbbraunen Pulver.

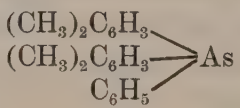
Zur weiteren Reinigung kristallisierte ich aus siedendem Wasser um und erhielt auf diese Weise das Jodmethylat des para-Dixylyltolylarsins rein in wasserhellen Kristallen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 188° C.

Bei der Jodbestimmung lieferten 0,3100 g Substanz 0,1380 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
	
24,4 % J	24,0 % J

Diparaxylylmonophenylarsin.

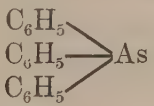


Nachdem im Jahre 1902 das meta-Dixylylmonophenylarsin und seine Derivate durch die genauen Untersuchungen von A. Rotter[1]) bekannt geworden war, schien es von grossem Interesse, über die isomere Paraverbindung und ihre Derivate Aufschluss zu erhalten.

Bei der Herstellung des para-Dixylylmonophenylarsins ist es von grösster Wichtigkeit, möglichst reine Ausgangsmaterialien zu verwenden, da bei der Reaktion mit Natrium harzige Produkte entstehen, die das Reinigen des Arsins sehr erschweren sowie die Ausbeute stark beeinträchtigen.

Zur Gewinnung des neuen Arsins ging ich wiederum von der allgemeinen Methode von Michaelis und Reese zur Darstellung tertiärer Arsine aus und liess Natrium auf ein Gemisch von reinem para-Bromxylol und Phenylchlorarsin in absolut wasser- und alkoholfreiem Aether einwirken. Um zu dem Phenylchlorarsin zu gelangen, musste zunächst das Triphenylarsin dargestellt werden.

Triphenylarsin.[2])



Zur Darstellung dieser Verbindung arbeitete ich im wesentlichen nach den Angaben von Loesner

[1]) A. Rotter, I.-D. Rostock 1902, Seite 65.

[2]) Angaben hierüber finden sich: Annalen 201, 237, Michaelis-La Coste; Berichte 19, 1031, Philipps; Berichte

und wandte ebenso wie Ludwig an Stelle von Chlorbenzol Brombenzol an; ich erhielt das Arsin stets leicht kristallisiert, nachdem das flüssige Rohprodukt in die Kältemischung gebracht war.

80 g in feine Scheibchen zerschnittenes Natrium wurden mit 400 g wasser- und alkoholfreiem Aether überschichtet und ein Gemisch von 55 g frischdestilliertem Arsentrichlorid und 140 g Brombenzol durch den Kühler in ein oder zwei Portionen zugegeben.

Der Aether erwärmt sich und kommt bald in lebhaftes Sieden.

Wird die Reaktion sehr energisch, so kühlt man den Kolben durch Einstellen in Eiswasser und erhält so durch einen ruhigen, gleichmässigen Verlauf eine gute Ausbeute.

Der Vorgang muss während der ersten zwei Stunden überwacht werden, wobei der Kolben zweckmässiger Weise öfters umgeschüttelt wird.

Man überlässt den Apparat sich selbst und erwärmt nach 12 stündigem Stehen den Aether nochmals zum Sieden. Nun wird abfiltriert und die Reaktionsmasse mit siedendem Benzol 4 mal extrahiert. Beim Abdestillieren der Lösungsmittel bleibt das schwach gelblich gefärbte Triphenylarsin zurück.

27, 264, Loesner; I.-D., Rostock 1893; Annalen 320, 160, A. Michaelis; I.-D. Ludwig, Rostock 1901; I.-D. Weber, Rostock 1893; I-D. Fromm, Rostock 1896; I.-D. Rotter, Rostock 1902.

Man bringt das noch dickflüssige Produkt in eine Kältemischung und rührt mit einem Glasstab um, wobei das Arsin nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Der Körper kann nach dem Abpressen auf dem Tonteller ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Aus heissem Alkohol umkristallisiert, erhält man das Triphenylarsin in reinweissen, triklinen Kristallen, die bei 60° C schmelzen.

Die Ausbeute betrug meistens 70 g.

Phenylchlorarsin.

$$C_6H_5 - As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Dieses Chlorarsin stellte ich in analoger Weise wie das früher beschriebene para-Tolylchlorarsin dar.

Das oben erhaltene Triphenylarsin wurde in der 4—5 fachen Menge Arsentrichlorid gelöst und in Druckröhren eingeschmolzen, die bis zu $^3/_4$ ihrer Länge gefüllt werden konnten.

Diese erhitzte ich 30 Stunden lang im Bombenofen auf 250° C.

Auch hier war, wie bei der Tolylverbindung beim Öffnen der erkalteten Röhren kein Druck vorhanden.

Reguliert man die Temperatur des Bombenofens genau auf 250° C, so darf der Rohrinhalt durch ausgeschiedenes Arsen nur gebräunt sein, erhitzt man aber höher, so nimmt die Lösung eine

sehr dunkle Farbe an, was auf eine geringe Ausbeute schliessen lässt.

Der fraktionierten Destillation unterworfen, ging bei 90—135° C ein Gemisch von Benzol und Arsentrichlorid über. Bei weiterem Erhitzen folgte reines Arsentrichlorid und von 250—255° destillierte das gewünschte Phenylchlorarsin über.

Steigert man die Temperatur weiter, so erhält man ein Gemenge von Mono- und Diphenylchlorarsin, das zur Füllung neuer Röhren benutzt werden kann.

Das Phenylchlorarsin wird durch mehrfache Destillation gereinigt und ist dann zur Weiterverarbeitung geeignet.

Das zur Herstellung des para-Dixylylmonophenylarsins erforderliche para-Bromxylol wurde bei dem para-Dixylylmonotolylarsin bereits eingehend besprochen. In gleicher Weise wie bei der entsprechenden Tolylverbindung bringt man in einen Literkolben 24 g fein geschnittenes Natrium mit 400 cbcm wasser- und alkoholfreiem Aether zusammen und gibt ein Gemisch von 24 g Phenylchlorarsin und 48 g para-Bromxylol in 2 Portionen hinzu.

Da nach einer Stunde noch keine lebhafte Blasenentwicklung eingetreten war, leitete ich diese durch Zugabe von 3 cbcm reinen, über Natrium destillierten, Essigesters ein.

Je nach der Temperatur der umgebenden Luft beginnt die Reaktion gleich, oder erst nach dem Anwärmen auf dem Wasserbad.

Hat aber die Einwirkung einmal begonnen, so wird sie bald so lebhaft, dass Eiskühlung erforderlich ist.

In ca. 2 Stunden hatte der Aether eine rotbraune Farbe angenommen und das Natrium war stark zerfallen; auch konnte die Abscheidung eines weissen Körpers wahrgenommen werden.

Der Apparat wurde während der nächsten 12 Stunden sich selbst überlassen. Das neue Arsin hatte sich teils in Krusten an der Wand des Kolbens, teils als Pulver ausgeschieden. Den Inhalt zog ich 2mal mit Aether und 3mal mit siedendem Benzol aus.

Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel vereinigt man die Rohprodukte bevor sie erstarren. Durch Verdünnen mit Alkohol und mehrmaliges Kochen mit Tierkohle und Umkristallisieren wurde das para-Dixylylmonophenylarsin völlig gereinigt und bestand nun aus feinen weissen Nädelchen.

Der Schmelzpunkt lag bei 124,5° C. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Eisessig, Petroläther, Chloroform, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich dagegen in Alkohol, auch beim Erwärmen.

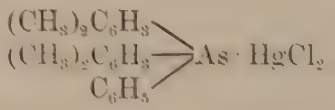
Trotz mehrfach angestellter Kristallisationsversuche war es mir nicht möglich, das Arsin anders, als in feinen Nädelchen zu erhalten, während A. Rotter[1]) bei dem isomeren meta-Dixylylmonophenylarsin gut ausgebildete trikline Kristalle erhielt.

[1]) A. Rotter, I.-D., Rostock 1902.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Xylyl-Phenylarsenverbindungen zeigt, dass der Schmelzpunkt des neuen para-Dixylylmonophenylarsins über dem Mittelwert liegt, zwischen demjenigen von Triphenylarsin, und para-Trixylylarsin, während das von Rotter[1]) dargestellte meta-Dixylylmonophenylarsin unterhalb der mittleren Temperatur schmolz, zwischen dem Schmelzpunkt von Triphenylarsin und meta-Trixylylarsin.

Schmelzpunkt des Triphenylarsins[2]) 58—59° C.
Schmelzpunkt des meta-Dixylylmonophenylarsins[1]) . . . . . 99° C.
Schmelzpunkt des meta-Trixylylarsins[3]) 166 C.
Schmelzpunkt des para-Dixylylmonophenylarsins . . . . . 124,5° C.
Schmelzpunkt des para-Trixylylarsins[4]) 157° C.

para-Dixylylmonophenylarsinqueeksilberchlorid



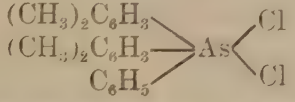
Die Quecksilberdoppelverbindung entsteht, wenn man einen Teil des Arsins unter Erwärmen in Alkohol bei Zusatz von etwas Aether löst und die klare Lösung mit dem gleichen Volumen von alkoholischem Quecksilberchlorid versetzt.

[1]) A. Rotter, I.-D. Rostock 1902.
[2]) A. Michaelis-La Coste, Annalen 201, Seite 237.
[3]) M. Heine, I.-D. Rostock 1892.
[4]) A. Scheuble, I.-D. Rostock 1895.

Es trat sogleich Trübung ein. Bei dem Reiben der Gefässwandung mit dem Glasstab fällt das Doppelsalz als schweres weisses Pulver zu Boden.

Lässt man den Alkohol langsam verdunsten so scheiden sich kleine Kristalle vom Schmelzpunkt 234,5° C aus.

Einwirkung von Chlor auf para-Dixylyl-monophenylarsin



Eine abgewogene Menge des Arsins löste ich in chemisch reinem Tetrachlorkohlenstoff und leitete alsdann einen gut getrockneten Chlorstrom ein.

Diese Chlorierung führte ich im Winter bei einer Temperatur von −8° C aus. Nach einer Stunde hatten sich helle Öltröpfchen in der Tetrachlorkohlenstofflösung ausgeschieden. Das Lösungsmittel wurde im Vacuum bis auf einen kleinen Rest zum Verdunsten gebracht und dieser nach und nach durch Aether verdrängt.

Man erhält in dieser Weise anfangs ein zähes Harz, das bald zu einer festen Masse erstarrt.

Das so erhaltene Dichlorid des Arsins erwies sich als sehr hygroskopisch, so dass eine weitere Untersuchung unmöglich war.

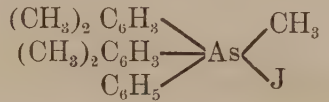
Ich beschloss deshalb, den Körper direkt auf das Oxychlorid weiter zu verarbeiten. Durch eine sehr geringe Menge Alkohol wurde das Chlorid in

Lösung gebracht und zur Ausfällung des Oxychlorids mit Aether versetzt.

Es gelang die syrupartig ausgeschiedene Substanz durch andauerndes Erwärmen auf dem Wasserbade in festem Zustande zu erhalten und zwar erstarrte das Oxychlorid kristallinisch.

Durch öfteres Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt, bestand der Körper aus einem schwach gelblichen Kristallpulver, dessen Schmelzpunkt bei 111° lag.

Jodmethylat des para-Dixylylmonophenylarsins.



Zur Darstellung der Arsoniumverbindung wurde das reine Arsin mit einem Überschuss von Jodmethyl, in welchem es sich leicht löste, zusammengebracht.

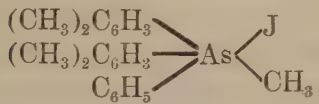
Die Lösung wird bei aufgesetztem Rückflusskühler drei Stunden hindurch im Sieden erhalten, wobei sich die anfangs farblose Flüssigkeit etwas bräunt.

Darauf destilliert man das überschüssige Jodmethyl ab und löst den dunklen Rückstand, der beim Zerreiben gelb wird, in wenig kaltem Alkohol. Nun lässt man zur Kristallisation stehen.

Das Jodmethylat bleibt als dicker Syrup zurück; derselbe erstarrt in einer Kältemischung und lässt

sich dann pulverisieren. In diesem Zustand hat der Körper ein hell-orangefarbenes Aussehen.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus siedendem Wasser erhält man reine, weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 186° C. Bei der Jodbestimmung lieferten 0,3455 g Substanz 0,1594 g Ag. J.

Berechnet für:	Gefunden:
	
J 25,17 %.	24,92 %.

Versuch zur Darstellung des para-Dixylylmonophenylarsinsulfids.

Eine abgewogene Menge des Arsins wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch einen lebhaften, gut getrockneten Chlorstrom im Verlauf einer Stunde in das Dichlorid übergeführt.

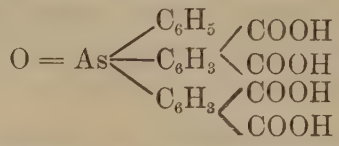
Die Reaktion ist beendet, wenn Ötropfen in dem Tetrachlorkohlenstoff schwimmen.

Nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehreren Stunden hatte die Flüssigkeit eine milchige Trübung angenommen.

Ist der Alkohol verdunstet, so bleibt ein helles Harz zurück, das nicht in festem Zustande erhalten werden konnte; es musste daher von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

Oxydation des para-Dixylylphenylarsins mit Salpetersäure.

Phenylarsinoxyddiphenyltetracarbonsäure.



Zur Oxydation des Arsins wandte ich sogleich Salpetersäure an, da Rotter bei dem isomeren meta-Dixylylmonophenylarsin sowie bei dem Dipseudocumylphenylarsin mit Kaliumpermanganat trotz mühevoller Versuche stets zu einem Gemisch verschiedener Oxydationsprodukte gelangte.

Etwa 1 Gramm des Arsins wurde mit der zur Oxydation erforderlichen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1, 2 im Druckrohr 40 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt.

Nachdem die Temperatur 150° erreicht hatte, befand sich das Arsin in Form von hellen Öltröpfchen in der Flüssigkeit. Im Verlauf von 20 Stunden ist ein Teil des Öles in die Phenylarsinoxyddiphenyltetracarbonsäure übergegangen, die sich als fester weisser Körper im Rohr ausscheidet.

Nach weiteren 20 Stunden ist das Öl gänzlich verschwunden und die Oxydation beendet.

Der Rohrinhalt wird jetzt in verdünntem Ammoniak gelöst und die Tetracarbonsäure mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt.

Das weisse Pulver kristallisiert man noch 3mal um und erhält es so analysenrein.

Die feinen Kriställchen waren beim Erhitzen auf 320° C noch fest. Eine kleine Probe der Substanz im Glasrohr oder auf dem Platinblech erhitzt, lässt erkennen, dass die Verbindung zum Schmelzen gebracht werden kann.

Steigert man die Temperatur noch höher, so tritt sogleich Verkohlung ein. Eine Prüfung auf Stickstoff verlief negativ; Nitrogruppen waren also nicht eingetreten.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung führte ich hier wieder mit Bleichromat und Kupferoxyd aus.

0,2142 g Substanz im Platinschiffchen mit Platinmohr überschichtet, lieferten 0,4237 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:
$O=As\begin{cases}C_6H_5\\[C_6H_3(COOH)_2]_2\end{cases}$		
C	53,01 %	53,94 %
H	3,01 %	4,09 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die vielfache Anregung und freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess.

Lebenslauf.

Im Jahre 1879 wurde ich, H. F. Hermann Rumpf, zu Frankfurt a. M. geboren und genoss meine Schulbildung grösstenteils in meiner Vaterstadt.

Meine Studien begann ich im Sommer 1896 am chemischen „Laboratorium Fresenius“ in Wiesbaden und arbeitete hier während vier Semestern.

Hierauf bezog ich die „Universität Rostock“ und bestand im Jahre 1900 das Verbandsexamen in Chemie, sowie später die Ergänzungsprüfung in Mineralogie.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Michaelis im Herbst 1900 im Rostocker „Universitäts-Laboratorium“ begonnen und gegen Ende des Sommersemesters 1903 beendet.

Am 19. Dezember 1906 bestand ich die „mündliche Prüfung“.